

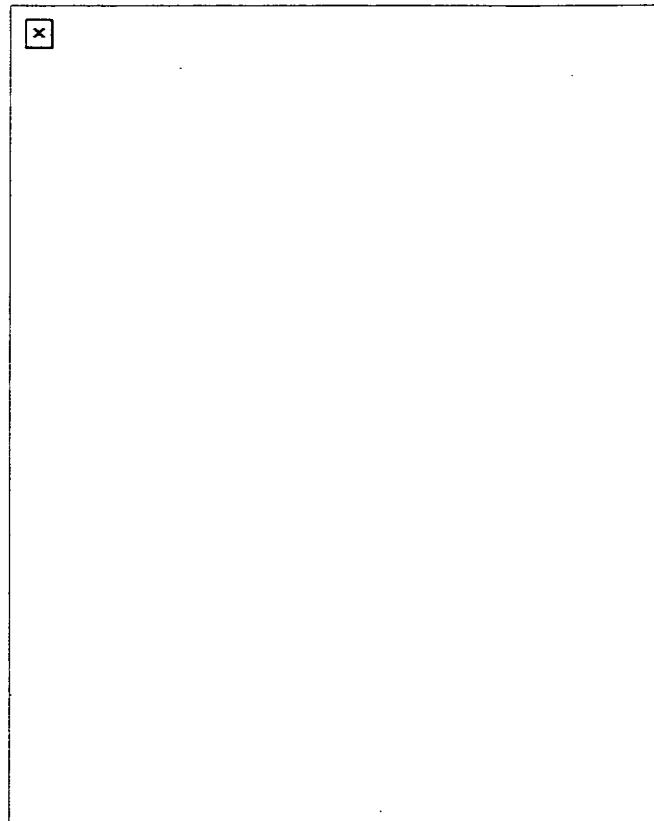
8, E 4387-04

MANUFACTURE OF CONNECTED BODY OF ELECTROLYTIC FILM AND ELECTRODE

Patent number: JP8180887
Publication date: 1996-07-12
Inventor: IWASE MASAYOSHI; KAWAZU NARIYUKI
Applicant: TOYOTA MOTOR CORP
Classification:
- international: H01M8/02; H01M4/92; H01M8/10
- european:
Application number: JP19940336148 19941221
Priority number(s):

Abstract of JP8180887

PURPOSE: To prevent an electrode from breaking through an electrolytic film and being short-circuited while reducing the thickness of the electrolytic film to enhance conductivity.
CONSTITUTION: Deionized water is sufficiently contained in an electrolytic film 11, and the resulting electrolytic film 11 is dipped in a methanol dipping tank 33 for a short time (30 seconds), whereby the electrolytic film 11 is laid in the state where only the surface 11a of the electrolytic film 11 is wetted by methanol, and the inner part 11b is not swelled by methanol. Electrode base materials 12, 13 are put on the electrolytic film 11, and connected thereto by hot press. In the thus-formed connected body 20, the electrode base materials 12, 13 are in the state sinking into the electrolytic film 11. Thus, the thickness of the electrolytic film 11 is reduced. The inner part not swelled acts as a core material to prevent the electrode base material from breaking through the electrolytic film 11 at hot press.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-180887

(43)公開日 平成8年(1996)7月12日

(51)Int.Cl.*

H 01 M 8/02
4/92
8/10

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全11頁)

(21)出願番号

特願平6-336148

(22)出願日

平成6年(1994)12月21日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 岩瀬 正宜

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 河津 成之

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

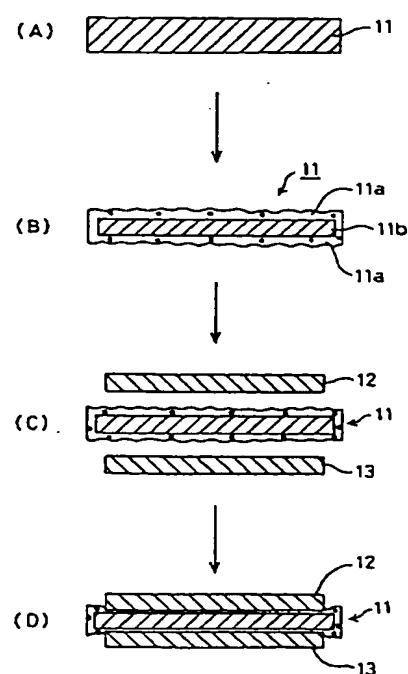
(74)代理人 弁理士 下出 隆史 (外1名)

(54)【発明の名称】電解質膜と電極との接合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】電解質膜の膜厚を薄くして導電性を高めつつ、電極が電解質膜を突き破り電極がショートしてしまうことを防止する。

【構成】まず、電解質膜11内に脱イオン水を充分に含ませ(図A)、その後、電解質膜11をメタノール浸漬槽33に短い時間(30秒)浸漬することにより、電解質膜11の表面11aのみがメタノールで膨潤され、その内部11bはメタノールで膨潤されていない状態とする(図B)。続いて、この電解質膜11には電極基材12、13が合わされて(図C)、これらはホットプレスにより接合される(図D)。こうして作成された接合体20は、電極基材12、13が電解質膜11にめり込んだ状態となる。従って、電解質膜11は膜厚が薄いものとなる。また、膨潤していない内部が芯材となって、ホットプレス時に電極基材が電解質膜11を突き抜けるのを防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質膜に電極となる電極材を接合して電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法であつて、前記電解質膜を一部分を除いて膨潤させる工程と、該膨潤した電解質膜と前記電極材とを合わせ、それらを加熱圧縮する工程とを備えた電解質膜と電極との接合体の製造方法。

【請求項2】 電解質膜に電極となる電極材を接合して電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法であつて、

前記電解質膜を所定の液体に浸漬して、前記電解質膜の表面のみを膨潤させる工程と、該表面のみを膨潤させた電解質膜と前記電極材とを合わせ、それらを加熱圧縮する工程とを備えた電解質膜と電極との接合体の製造方法。

【請求項3】 電解質膜に電極となる電極材を接合して電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法であつて、

前記電解質膜を所定の液体に浸漬して、前記電解質膜の内部まで膨潤させる工程と、該内部まで膨潤した電解質膜を水に浸漬して、前記電解質膜の表面のみを水を含んだ状態に戻す工程と、前記電解質膜と前記電極材とを合わせ、それらを加熱圧縮する工程とを備えた電解質膜と電極との接合体の製造方法。

【請求項4】 電解質膜に電極となる電極材を接合して電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法であつて、

前記電解質膜の一方の面のみをマスキングする工程と、該マスキングした電解質膜を所定の液体に浸漬して、電解質膜の他方の面側のみを膨潤させる工程と、前記他方の面側のみを膨潤させた電解質膜と前記電極材とを合わせ、それらを加熱圧縮する工程とを備えた電解質膜と電極との接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、燃料の有しているエネルギーを直接電気のエネルギーに変換する装置として燃料電池が知られている。燃料電池は、通常、電解質膜を挟んで一対の電極を配置するとともに、一方の電極の表面に水素等の燃料ガスを接触させ、また他方の電極の表面に酸素を含有する酸素含有ガスを接触させ、このとき起ころる電気化学反応を利用して、電極間から電気エネルギーを取り出すようにしている。燃料電池は、燃料ガスと酸素含有ガスが供給されている限り高い効率で電気エネルギーを取り出すことができる。

【0003】 ところで、こうした燃料電池は、使用される電解質膜が薄いほど電気抵抗が低くなり、高い効率で電気エネルギーを取り出すことができる。そこで、特開平3—208262号公報に示すように、電解質を一対の電極で挟持した挟持体をアルコール水溶液中でホットプレスすることにより接合体を形成する製造方法が提案されている。挟持体をアルコール水溶液中に浸することで電解質膜を膨潤した状態とし、ホットプレスすることで電極を電解質膜内にめり込ませて、結果的に電解質膜を極めて薄いものとすることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、こうした従来の技術では、電解質膜全体を膨潤させていることから、ホットプレスしたときに、電極表面の微細な凹凸がその電解質膜を容易に突き破ってしまい、一方の電極と他方の電極とがショートしてしまうといった問題があった。それら電極がショートすると燃料電池としての機能が果たせなくなった。

【0005】 特に、炭素繊維の糸で織成したカーボンクロスを用いて電極を形成している場合、その糸の組合せによる凹凸が大きなものとなることから、電解質膜を一層容易に突き破ってしまい、前記問題が極めて生じ易かった。

【0006】 この発明の電解質膜と電極との接合体の製造方法は、こうした問題点に鑑みてなされたもので、電解質膜の膜厚を薄くして導電性を高めつつ、電極が電解質膜を突き破り電極がショートしてしまうことを防止することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 このような目的を達成すべく、前記課題を解決するための手段として、以下に示す構成をとった。

【0008】 即ち、本発明の請求項1記載の電解質膜と電極との接合体の製造方法は、電解質膜に電極となる電極材を接合して電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法であつて、前記電解質膜を一部分を除いて膨潤させる工程と、該膨潤した電解質膜と前記電極材とを合わせ、それらを加熱圧縮する工程とを備えたことを、その要旨としている。

【0009】 本発明の請求項2記載の電解質膜と電極との接合体の製造方法は、電解質膜に電極となる電極材を接合して電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法であつて、前記電解質膜を所定の液体に浸漬して、前記電解質膜の表面のみを膨潤させる工程と、該表面のみを膨潤させた電解質膜と前記電極材とを合わせ、それらを加熱圧縮する工程とを備えたことを、その要旨としている。

【0010】 本発明の請求項3記載の電解質膜と電極との接合体の製造方法は、電解質膜に電極となる電極材を接合して電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法

であって、前記電解質膜を所定の液体に浸漬して、前記電解質膜の内部まで膨潤させる工程と、該内部まで膨潤した電解質膜を水に浸漬して、前記電解質膜の表面のみを水を含んだ状態に戻す工程と、前記電解質膜と前記電極材とを合わせ、それらを加熱圧締する工程とを備えたことを、その要旨としている。

【0011】本発明の請求項4記載の電解質膜と電極との接合体の製造方法は、電解質膜に電極となる電極材を接合して電解質膜と電極との接合体を製造する製造方法であって、前記電解質膜の一方の面のみをマスキングする工程と、該マスキングした電解質膜を所定の液体に浸漬して、電解質膜の他方の面側のみを膨潤させる工程と、前記他方の面側のみを膨潤させた電解質膜と前記電極材とを合わせ、それらを加熱圧締する工程とを備えたことを、その要旨としている。

【0012】

【作用】以上のように構成された請求項1記載の電解質膜と電極との接合体の製造方法によれば、電解質膜の膨潤していない部分がその電解質膜の芯材となって、電極材が電解質膜を突き抜けるのを防止する。一方、電解質膜のある部分は膨潤していることから、加熱圧締する工程により、その膨潤部分が縮んで電解質膜を薄くすることが可能となる。

【0013】請求項2記載の電解質膜と電極との接合体の製造方法によれば、電解質膜の表面のみが膨潤して、その内部は膨潤していないことから、その内部が電解質膜の芯材となって、電極材が電解質膜を突き抜けるのを防止する。一方、電解質膜の表面は膨潤していることから、加熱圧締する工程により、その膨潤部分が縮んで電解質膜を薄くすることが可能となる。

【0014】請求項3記載の電解質膜と電極との接合体の製造方法によれば、電解質膜の内部のみが膨潤して、その表面は水を含んだ状態で膨潤していないことから、その表面が電解質膜の芯材となって、電極材が電解質膜を突き抜けるのを防止する。一方、電解質膜の内部は膨潤していることから、加熱圧締する工程により、その膨潤部分が縮んで電解質膜を薄くすることが可能となる。

【0015】請求項4記載の電解質膜と電極との接合体の製造方法によれば、電解質膜のマスキングした一方の面側は膨潤しておらず、他方の面側のみが膨潤している。このため、その膨潤していない一方の面側が電解質膜の芯材となって、電極材が電解質膜を突き抜けるのを防止する。一方、他方の面側は膨潤していることから、加熱圧締する工程により、その膨潤部分が縮んで電解質膜を薄くすることが可能となる。

【0016】

【実施例】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。

【0017】

まず、第1実施例としての電解質膜と電極

との接合体の製造方法を採用して製造された固体高分子型燃料電池10の構成について先に説明する。ここでは、簡単なため固体高分子型燃料電池10が単一のセルから構成されているものとする。図1は、単セルから構成される固体高分子型燃料電池10の構造図である。この図に示すように、固体高分子型燃料電池10は、電解質膜11と、この電解質膜11を両側から挟んでサンドイッチ構造とするガス拡散電極としてのカソード12およびアノード13と、このサンドイッチ構造(以下、膜一電極接合体と呼ぶ)20を両側から挟みつつカソード12およびアノード13とで材料ガスおよび燃料ガスの流路を形成するセパレータ14、15と、セパレータ14、15の外側に配置されカソード12およびアノード13の集電極となる集電板16、17とにより構成されている。

【0018】電解質膜11は、高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたイオン交換膜であり、湿润状態で良好な電気電導性を示す。ここでは、米国E.I.デュポン社製の商標名ナフィオン(Nafion)を使用する。カソード12およびアノード13は、炭素繊維からなる糸で織成したカーボンクロスにより形成されており、このカーボンクロスの表面には、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金等を担持したカーボン粉が塗布されている。

【0019】白金を担持したカーボン粉は次のような方法で作成されている。塩化白金酸水溶液とチオ硫酸ナトリウムを混合して、亜硫酸白金錯体の水溶液を得る。この水溶液を攪拌しながら、過酸化水素水を滴下して、水溶液中にコロイド状の白金粒子を析出させる。次に担体となるカーボンブラック(例えばVulcan XC-72(米国のCABOT社の商標)やデンカブラック(電気化学工業株式会社の商標))を添加しながら、攪拌し、カーボンブラックの表面にコロイド状の白金粒子を付着させる。次に溶液を吸引過または加圧ろ過して白金粒子が付着したカーボンブラックを分離した後、脱イオン水(純水)で繰り返し洗浄した後、室温で完全に乾燥させる。次に、凝集したカーボンブラックを粉碎器で粉碎した後、水素還元雰囲気中で、250℃～350℃で2時間程度加熱することにより、カーボンブラック上の白金を還元するとともに、残留していた塩素を完全に除去して、白金を担持したカーボン粉が完成する。ここでは、カーボンブラックの重量に対して白金の重量が20[%](重量%)になるようにして製作した。

【0020】こうして作成されたカーボン粉をナフィオン溶液の混合液と適量の水に分散、攪拌してペースト状の白金触媒ペーストを得て、その白金触媒ペーストをカーボンクロスの表面に塗布した上で、このカーボンクロスと電解質膜11とを接合することにより、電解質膜11、カソード12およびアノード13からなる膜一電極接合体20を製造する。この製造方法については、後ほ

と詳しく説明する。なお、白金触媒ペーストの塗布量は、カーボンクロス 1 cm^2 当たり、白金重量に換算して 0.4 mg になるように調整している。

【0021】セパレータ 14, 15 は、ち密質のカーボンプレートにより形成されている。カソード 12 側のセパレータ 14 は、カソード 12 の表面とで材料ガスである酸素含有ガスの流路をなすと共にカソード 12 で生成する水の集水路をなす酸素含有ガス流路 14P を形成する。また、アノード 13 側のセパレータ 15 は、アノード 13 の表面とで燃料ガスである水素ガスと水蒸気との混合ガスの流路をなす水素ガス流路 15P を形成する。集電板 16, 17 は、銅 (Cu) により形成されている。

【0022】以上説明したのが固体高分子型燃料電池 10 の単一セルの構成であるが、実際には、セパレータ 14, カソード 12, 電解質膜 11, アノード 13, セパレータ 15 をこの順に複数組積層して、その外側に集電板 16, 17 を配置することにより、固体高分子型燃料電池 10 は構成されている。

【0023】以上のように構成された固体高分子型燃料電池 10 の膜—電極接合体 20 を製造する方法について、以下詳述する。

【0024】図2は、その膜—電極接合体 20 の製造方法の工程を示すフローチャートであり、図3は、その膜—電極接合体の製造方法の各工程の内容を模式的に示す説明図である。図2のフローチャートに示すように、まず、固体高分子型燃料電池 10 の電解質膜 11 を脱イオン水（純水）に浸漬する水浸漬工程を実行する（ステップS1）。具体的には、図3の(A)に示すように、脱イオン水で満たされた槽（水浸漬槽）31を用意し、この水浸漬槽 31 に電解質膜 11 を投入する。そして、電解質膜 11 を水浸漬槽 31 の中に 10 分ほど放置して、電解質膜 11 内に充分に脱イオン水を含ませる。

【0025】なお、この水浸漬工程においては、攪拌器 32 で水浸漬槽 31 内の脱イオン水を攪拌する構成とすることが望ましい。脱イオン水を攪拌することで、短時間で水浸漬工程を完了させることができる。

【0026】図2のフローチャートに戻り、次いで、水浸漬工程を経た電解質膜 11 をメタノールに浸漬させ、電解質膜 11 の表面をメタノールで膨潤させる膨潤工程を実行する（ステップS2）。具体的には、図3の(B)に示すように、メタノールで満たされた槽（メタノール浸漬槽）33を用意し、メタノール浸漬槽 33 に前記水浸漬工程を経た電解質膜 11 を投入する。そして、電解質膜 11 をメタノール浸漬槽 33 の中で、数秒から 1 分ほど、好ましくは、30 秒ほど放置する。この結果、電解質膜 11 の表面のみがメタノールで膨潤され、その内部はメタノールで膨潤されていない状態のままである。

【0027】なお、メタノール浸漬槽 33 への浸漬時間

は、電解質膜 11 の最終的な厚さや、後述するホットプレス工程におけるホットプレスの温度、ホットプレスの圧力によって異なるので、個々の事例ごとに、これらの条件をかえて、所望の電解質膜の厚さが得られるよう、浸漬時間を決めればよい。

【0028】図2のフローチャートに戻り、その後、膨潤工程を経た電解質膜 11 に電極基材をホットプレス法により接合するホットプレス工程を実行する（ステップS3）。具体的には、図3の(C)に示すように、メタノール浸漬槽 33 から取り出した電解質膜 11 の両面に、前述した白金触媒ペーストを塗布した電極基材としてのカーボンクロス（カソード 12 およびアノード 13）を合わせて、それらをホットプレス装置 35 によりホットプレスする。このホットプレス装置 35 によれば、100°Cないし 160°C、好ましくは 120°Cないし 155°C の温度で、1 MPa (10.2 kgf/cm^2) ないし 10 MPa (102 kgf/cm^2)、好ましくは 3 MPa (31 kgf/cm^2) ないし 7 MPa (71 kgf/cm^2) の圧力で、5 秒ないし 5 分、好ましくは 1 分の加圧時間で、ホットプレスが行なわれる。

【0029】図2のフローチャートに戻り、続いて、ホットプレス工程を経て得られた膜—電極接合体 20 を洗浄する洗浄工程を実行する（ステップS4）。具体的には、図3の(D)に示すように、ホットプレス後の膜—電極接合体 20 を脱イオン水を満たした洗浄槽 37 に搬送して、その洗浄槽 37 内で前記膜—電極接合体 20 を脱イオン水で繰り返し洗浄する。この結果、電解質膜 11 の内部に残留したメタノール（メタノール浸漬槽 33 で置換されたもの）は完全に水に置換される。こうして、固体高分子型燃料電池 10 の膜—電極接合体 20 が完成する。なお、その膜—電極接合体 20 は、飽和水蒸気中の雰囲気の容器内で室温で保管される。

【0030】以上詳述した、この第1実施例の膜—電極接合体の製造方法による電解質膜 11 の状態の変遷を図4に示した。この図4に示すように、電解質膜 11 は始め脱イオン水を充分に含んだ状態にあり（図4の(A)）、その後、電解質膜 11 をメタノール浸漬槽 33 に浸漬することにより、電解質膜 11 の表面 11a のみがメタノールで膨潤され、その内部 11b はメタノールで膨潤されていない状態となる（図4の(B)：膨潤されていない部分はハッキングで示した）。続いて、この電解質膜 11 には電極基材（カソード 12 およびアノード 13）が合わせて（図4の(C)）、これらはホットプレスにより接合される（図4の(D)）。こうして作成された膜—電極接合体 20 は、図4の(D)に示すように、カソード 12 およびアノード 13 が電解質膜 11 にめり込んだ状態となる。

【0031】従って、この第1実施例の膜—電極接合体の製造方法によれば、カソード 12 およびアノード 13 が電解質膜 11 にめり込んだ状態となっていることか

ら、電解質膜11は膜厚が薄いものとなる。このため、こうして製造された膜一電極接合体20からなる固体高分子型燃料電池10は、電気抵抗が低く、電気特性に優れたものとなる。さらに、この実施例の膜一電極接合体の製造方法によれば、電解質膜11をメタノール中に膨潤させる工程において、極めて短い時間だけ浸漬させるだけであることから、電解質膜11の表面11aのみを膨潤させ、その内部11bはメタノールで膨潤させないようにすることができる。このため、その膨潤していない部分が電解質膜11の芯材となって、その後のホットプレスのときに電極基材（カーボンクロス）が電解質膜11を突き抜けるのを防止することができる。従って、カソード12とアノード13となる両電極基材がショートしてしまい、固体高分子型燃料電池10が発電機能を失うといったことを防止することができる。

【0032】なお、前記第1実施例において、水浸漬槽31およびメタノール浸漬槽33の各槽の内部、および各槽の間は、ローラ等の搬送手段による連続的な搬送方法に搬送するように構成してもよい。このローラーによる搬送方法を用いれば、大量の膜一電極接合体20を短時間で製造することができる。

【0033】また、膨潤工程において、電解質膜11をメタノール浸漬槽33に短い時間浸漬する例を示したが、メタノール噴霧手段によりメタノールを膜に対して噴霧する方法によってもよい。これは、図5に示すように、メタノールタンク51からポンプ53によって加圧供給されたメタノールがスプレーノズル55から電解質膜11に向かって吹き付けられるものである。図5においては、スプレーの吹き付け時間を調整することにより、ホットプレス工程後の電解質膜11の膜厚を調整することができる。こうした構成によっても第1実施例と同様の効果を奏する。

【0034】本発明の第2実施例について、次に説明する。この第2実施例は、第1実施例の固体高分子型燃料電池10と同じ構成の燃料電池の膜一電極接合体を製造するもので、その製造方法が相違する。図6は、この第2実施例における膜一電極接合体の製造方法の工程を示すフローチャートであり、図7は、その膜一電極接合体の製造方法の各工程の内容を模式的に示す説明図である。

【0035】図6のフローチャートに示すように、まず、固体高分子型燃料電池10の電解質膜11をメタノールに浸漬させ、電解質膜11をメタノールで完全に膨潤させる膨潤工程を実行する（ステップS101）。具体的には、図3の（A）に示すように、メタノールで満たされた槽（メタノール浸漬槽）131を用意し、このメタノール浸漬槽131に電解質膜11を投入する。そして、電解質膜11をメタノール浸漬槽131の中に30分ほど放置して、電解質膜11に充分にメタノールを含ませる。この結果、電解質膜11の全体がメタノール

で膨潤される。

【0036】なお、この膨潤工程においては、攪拌器132でメタノール浸漬槽131内のメタノールを攪拌する構成とすることが望ましい。メタノールを攪拌することで、短時間で膨潤工程を完了させることができる。

【0037】図6のフローチャートに戻り、次いで、膨潤工程を経た電解質膜11を脱イオン水（純水）に浸漬させて、電解質膜11の表面のみをメタノールから水に戻す水浸漬工程を実行する（ステップS102）。具体的には、図3の（B）に示すように、脱イオン水で満たされた槽（水浸漬槽）133を用意し、水浸漬槽133に前記膨潤工程を経た電解質膜11を投入する。そして、電解質膜11を水浸漬槽133の中で、数秒から1分ほど、好ましくは、30秒ほど放置する。この結果、電解質膜11の表面がメタノールから水に置換されることから、その表面が膨潤されず、その内部だけがメタノールで膨潤された電解質膜11を得ることができる。

【0038】なお、水浸漬槽133への浸漬時間は、電解質膜11の最終的な厚さや、ホットプレス工程におけるホットプレスの温度、ホットプレスの圧力によって異なるので、個々の事例ごとに、これらの条件をかえて、所望の電解質膜の厚さが得られるように、浸漬時間を決めればよい。

【0039】図6のフローチャートに戻り、その後、第1実施例と同じホットプレス工程および洗浄工程を実行する（ステップS103およびステップS104）。こうして、固体高分子型燃料電池10の膜一電極接合体20が完成する。

【0040】以上詳述した、この第2実施例の膜一電極接合体の製造方法による電解質膜11の状態の変遷を図8に示した。この図8に示すように、電解質膜11は、メタノール浸漬槽131に充分に浸漬されることで、その全体がメタノールで膨潤される（図8の（A））。その後、その電解質膜11は、水浸漬槽133に浸漬されることで、その内部11bがメタノールで膨潤され、その表面11aはメタノールで膨潤されていない状態となる（図8の（B））。続いて、その電解質膜11には電極基材（カソード12およびアノード13）が合わされて（図8の（C））、これらはホットプレスにより接合される（図8の（D））。こうして作成された膜一電極接合体20は、図8の（D）に示すように、電解質膜11の内部11bが潰れて、カソード12およびアノード13が電解質膜11にめり込んだ状態で接合される。

【0041】従って、この第2実施例の膜一電極接合体の製造方法によれば、カソード12およびアノード13が電解質膜11にめり込んだ状態となっていることから、電解質膜11は膜厚が薄いものとなる。このため、第1実施例と同様に、電気特性に優れた固体高分子型燃料電池10を得ることができる。さらに、この実施例の膜一電極接合体の製造方法によれば、電解質膜11の内

部11bのみをメタノールで膨潤させ、その表面11aは膨潤させないようにしていることから、その膨潤していない外側が電解質膜11の芯材となって、その後のホットプレスのときに電極基材（カーボンクロス）が電解質膜11を突き抜けるのを防止することができる。従って、第1実施例と同様に、両電極基材がショートしてしまい、固体高分子型燃料電池10が発電機能を失うといったことを防止することができる。

【0042】また、水浸漬工程において、電解質膜11を水浸漬槽133に短い時間浸漬する例を示したが、水噴霧手段により脱イオン水を膜に対して噴霧する方法によってもよい。これは、前述した図5で示した構成と同様な構成（但し、メタノールタンクは水タンクとする）により、実現する構成とすればよい。こうした構成によつても第2実施例と同様の効果を奏する。

【0043】本発明の第3実施例について、次に説明する。この第3実施例は、第1実施例の固体高分子型燃料電池10と同じ構成の燃料電池の膜一電極接合体20を製造するもので、その製造方法が相違する。図9は、この第3実施例における膜一電極接合体の製造方法の工程を示すフローチャートである。

【0044】図9に示すように、まず、固体高分子型燃料電池10の電解質膜11の一方の表面にガラス板を貼り付けるガラス板貼付工程を実行する（ステップS201）。詳しくは、図10の（A）の正面図、図10の（B）の断面図に示すように、電解質膜11の一方の表面11sに、その表面11sより一回り表面積の小さいガラス板210を、テープ212により貼り付ける作業を行なう。なお、この作業においてテープ212を貼る範囲は、後述するステップで電極をホットプレスするときに、電極にかかる部位に限るようにしている。

【0045】ガラス板貼付工程を終えると、統いて、第1実施例のステップS1およびS2と同じ、水浸漬工程および膨潤工程を実行する（ステップS201, S202）。その後、ステップS201で貼り付けたガラス板210を電解質膜11から引き剥すガラス板引き剥し工程を実行する（ステップS204）。統いて、そのガラス板210から分かれた電解質膜11に対して、ステップS3およびS4と同じ、ホットプレス工程および洗浄工程を実行する（ステップS205, 206）。こうして固体高分子型燃料電池10の膜一電極接合体20が完成する。

【0046】以上詳述した、この第3実施例の膜一電極接合体の製造方法による電解質膜11の状態の変遷を図11に示した。この図11に示すように、まず、電解質膜11の一方の表面にガラス板210が貼り付けられ（図11の（A））、その後、その電解質膜11をメタノール浸漬槽33に浸漬することにより、電解質膜11の一方の表面（ガラス板210が貼り付けられていない表面）11tのみがメタノールで膨潤され、その反対側

の表面11sはガラス板210でマスキングされていることからメタノールで膨潤されていない状態のまま残る（図11の（B））。統いて、電解質膜11からガラス板210が引き剥されて、この電解質膜11に電極基材（カソード12およびアノード13）が合わされて（図11の（C））、これらはホットプレスにより接合される（図11の（D））。こうして作成された膜一電極接合体20は、図11の（D）に示すように、膨潤した側の表面11tにカソード12がめり込んだ状態となる。

【0047】従って、この第3実施例の膜一電極接合体の製造方法によれば、カソード12が電解質膜11にめり込んだ状態となっていることから、電解質膜11は膜厚が薄いものとなる。このため、第1実施例と同様に、電気特性に優れた固体高分子型燃料電池10を得ることができる。さらに、この実施例の膜一電極接合体の製造方法によれば、電解質膜11の一方の表面側の半分のみをメタノールで膨潤させ、他方の表面側の半分は膨潤させないようにしていることから、その膨潤していない部分が芯材となって、その後のホットプレスのときに電極基材（カーボンクロス）が電解質膜11を突き抜けるのを防止することができる。従って、第1実施例と同様に、両電極基材がショートしてしまい、固体高分子型燃料電池10が発電機能を失うといったことを防止することができる。

【0048】ところで、この第3実施例では、電解質膜11の片側部分だけを膨潤させ、この片側にアノード13ではなく、カソード12が接合されるように構成されているが、これは次のような理由による。

【0049】固体高分子型燃料電池においては、アノードとカソードの2つの電極の内、カソードが電池反応の律速になっていることが、国内外の学会や論文で明らかになっている。これは単純かつ定性的には、アノードでの電気化学的反応のスピードに比べて、カソードでの電気化学的反応のスピードが遅いためであると説明できる。このことは、固体高分子型燃料電池の性能を向上させるためには、膜一電極接合体においては、よりカソードにおいて電気化学的反応に関与する電極面積を増大させる必要があることを示唆している。このため、膨潤している側にカソード12が接合されるよう構成することで、カソード12が電解質膜11にめり込んで、電解質膜11とカソード12との3次元の反応面積を増大させることができる。即ち、電解質膜11の膨潤している側にカソードを接合することで、劣るカソード側での電気化学的反応のスピードを増大させて、燃料電池の電池性能の向上をより一層拡大することができる。

【0050】なお、ステップS203の膨潤工程において、電解質膜11をメタノール浸漬槽33に浸漬する例を示したが、メタノール噴霧手段によりメタノールを膜に対して噴霧する方法によってもよい。これは、前述した図5で示した構成と同様な構成により、実現する構成

とすればよい。こうした構成によっても第3実施例と同様の効果を奏する。

【0051】また、前記第3実施例では、電解質膜11の一方の表面11sをマスキングする板材としてガラスを用いていたが、これに換えて、プラスチックでも、セラミックスでも、金属でもよく、要は、メタノールの影響を受けることがなく、かつ作業性のよいものであればどのような材料を選んでもよい。

【0052】前記第1ないし第3実施例では、電解質膜11を膨潤させる液体としてメタノールを用いていたが、メタノールを選定したのは次のような理由である。浸漬工程で用いる液体は、電解質膜11を膨潤させる能力が大きいもの（少なくとも、25[%]以上）の膨張率を有することが好ましいが求められる。このような液体はメタノール（メチルアルコール）に限らず種々あり、例えば、エタノールやイソプロピルアルコールのようなアルコール系のものやアセトンなどのケトン系のものが該当するが、価格や廃棄法、再利用法を考えれば、液体の種類は自ずと限られてくる。

【0053】メタノールを用いれば、工程で使用後のメタノールをそのまま（無論、溶液中の不純物や浮遊物を除去する程度の前処理は必要だが）、固体高分子型燃料電池のアノード側材料ガスの供給形態の一つである、メタノール改質器の反応用原料として使用することができる。このようなことから、メタノールが好適であるとしてこれを用いた。勿論メタノールに必ずしも限るものではなく、前述したエタノールやイソプロピルアルコールのようなアルコール系のものやアセトンなどのケトン系のものを用いた構成とすることも可能である。

【0054】さらに、電解質膜11を膨潤させる液体として、メタノールと水との混合液体を用いる方法もある。これによれば、メタノールと水との混合液体を使うことにより、膨潤工程の材料費を低減させる効果が期待できる。しかしながら、水には電解質膜を膨張させる能力がメタノールより弱いことから、混合液体の比率は自ずと限られてくる。好ましくは、メタノールと水との比率を3:10の比率以上にメタノールを多くすることがよい。

【0055】前記第1ないし第3実施例では、電極基材としてカーボンクロスを用いていたが、これに換えて、カーボンペーパーを用いた構成としてもよい。

【0056】前記第1ないし第3実施例の別の態様について、さらに説明する。前記第1実施例では、電極基材の表面に白金触媒ベーストを塗布し、電解質膜11との電極基材とをホットプレスで接合していたが、これに換えて、次の①~③のうちのいずれかの方法で接合する構成としてもよい。

【0057】①白金または白金の合金を担持したカーボン粉を、撥水化処理したカーボン粉とともに固体高分子溶液に分散させた上で、シート状に成形して、電極と

し、電解質膜とこの電極をホットプレスで一体化するもの。

②白金または白金の合金を担持したカーボン粉を適當な有機溶剤に分散させてベースト化し、電解質膜の表面にスクリーン印刷法等の手法で塗布し、その後、電極基材とホットプレスで一体化するもの。

③電解質膜の表面に、スパッタ法、蒸着法、CVD法、PVD法などの薄膜形成法で白金を担持し、その後、電極基材とホットプレスで一体化するもの。

【0058】前述した第1ないし第3の実施例の製造方法で製造した膜一電極接合体を使用した燃料電池の性能を従来の燃料電池と比較評価したので、次に説明する。比較する燃料電池は、一般的な従来品（従来技術の特開平5—258756号公報で示した構成でない、ごく一般的なもの）である。これら電池を運転温度80°Cで運転したときの電流一電圧特性を調べ、その結果図12に示した。

【0059】図12から明らかなように、第1ないし第3実施例の燃料電池では、測定範囲の総ての電流密度に亘って比較例の燃料電池よりその特性が優れていた。即ち、この実施例では、電解質膜11を極めて薄くすることができますことから、燃料電池の電気抵抗が低くなり、図12から明らかなように、高い電池性能を得ることができた。

【0060】なお、第1実施例による燃料電池は、第2および第3実施例による燃料電池と比較して、電流一電圧特性が少し劣っているが、これは次のような理由である。第1実施例による燃料電池は、前述したように電極基材としてカーボンクロスを用いたが、ここでは、これに換えて、カーボンペーパーを用いて試験を行なっており、電極基材の素材の違いがこの電流一電圧特性の差として現われているためである。

【0061】ところで、本願発明者は、従来技術の特開平5—258756号公報に従い製造した燃料電池についても試験を行なってみた。その結果は、電池出力が得られず、さらには、アノード側の水素がカソード側にリークしてしまった。即ち、この燃料電池では、電解質膜をはさんだ電極同士が、電解質膜を突き破って部分的にショートしていることが確認できた。

【0062】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、例えば、この発明で製造された膜一電極接合体を燃料電池に換えて、水電解に用いた構成等、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように請求項1記載の電解質膜と電極との膜一電極接合体の製造方法では、電解質膜の膨潤していない部分がその電解質膜の芯材となって、電極材が電解質膜を突き抜けるのを防止する。従つ

て、電極同士がショートしてしまい、その膜一電極接合体の機能を失うといったことを防止することができる。また、電解質膜のある部分は膨潤していることから、加熱圧縮する工程により、その膨潤部分が縮んで電解質膜を薄くすることができる。従って、その膜一電極接合体の電気抵抗を低下させて、当該燃料電池のエネルギー変換効率を高めることができる。

【0064】請求項2記載の電解質膜と電極との膜一電極接合体の製造方法では、膨潤していない電解質膜の内部が芯材の役割を担って、請求項1記載の電解質膜と電極との膜一電極接合体の製造方法と同様に、電極同士がショートしてしまい、膜一電極接合体としての機能を失うことを防止することができる。また、電解質膜の表面は膨潤していることから、加熱圧縮する工程により、請求項1と同様に、電解質膜の厚さを薄くして、燃料電池のエネルギー変換効率を高めることができる。

【0065】請求項3記載の電解質膜と電極との膜一電極接合体の製造方法では、膨潤していない電解質膜の表面が芯材の役割を担って、請求項1記載の電解質膜と電極との膜一電極接合体の製造方法と同様に、電極同士がショートしてしまい、膜一電極接合体としての機能を失うことを防止することができる。また、電解質膜の内部は膨潤していることから、加熱圧縮する工程により、請求項1と同様に、電解質膜の厚さを薄くして、燃料電池のエネルギー変換効率を高めることができる。

【0066】請求項4記載の電解質膜と電極との膜一電極接合体の製造方法では、膨潤していない電解質膜の一方の面が芯材の役割を担って、請求項1記載の電解質膜と電極との膜一電極接合体の製造方法と同様に、電極同士がショートしてしまい、膜一電極接合体としての機能を失うことを防止することができる。また、電解質膜の他方の面は膨潤していることから、加熱圧縮する工程により、請求項1と同様に、電解質膜の厚さを薄くして、燃料電池のエネルギー変換効率を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例の製造方法で製造される膜一電極接合体を用いた固体高分子型燃料電池10の单一セルの構造図である。

【図2】その膜一電極接合体の製造方法の工程を示すフローチャートである。

【図3】その膜一電極接合体の製造方法の各工程の内容を模式的に示す説明図である。

【図4】その膜一電極接合体の製造方法の工程に従う電

解質膜11の状態の変遷を模式的に示す説明図である。

【図5】膨潤工程の別態様を示す説明図である。

【図6】本発明の第2実施例における膜一電極接合体の製造方法の工程を示すフローチャートである。

【図7】その膜一電極接合体の製造方法の各工程の内容を模式的に示す説明図である。

【図8】その膜一電極接合体の製造方法の工程に従う電解質膜11の状態の変遷を模式的に示す説明図である。

【図9】本発明の第3実施例における膜一電極接合体の製造方法の工程を示すフローチャートである。

【図10】ガラス板貼り付け工程で貼り付けられる電解質膜11とガラス板210との貼り付けの状態を正面および断面にて示す説明図である。

【図11】その膜一電極接合体の製造方法の工程に従う電解質膜11の状態の変遷を模式的に示す説明図である。

【図12】第1ないし第3実施例の燃料電池と従来の燃料電池とを比較評価するために用いた電流-電圧特性を示すグラフである。

【符号の説明】

10…固体高分子型燃料電池

11…電解質膜

12…カソード

13…アノード

14…セパレーター

14P…酸素含有ガス流路

15…セパレーター

15P…水素ガス流路

16, 17…集電板

20…膜一電極接合体

31…水浸漬槽

32…攪拌器

33…メタノール浸漬槽

35…ホットプレス装置

37…洗浄槽

51…メタノールタンク

53…ポンプ

55…スプレーノズル

131…メタノール浸漬槽

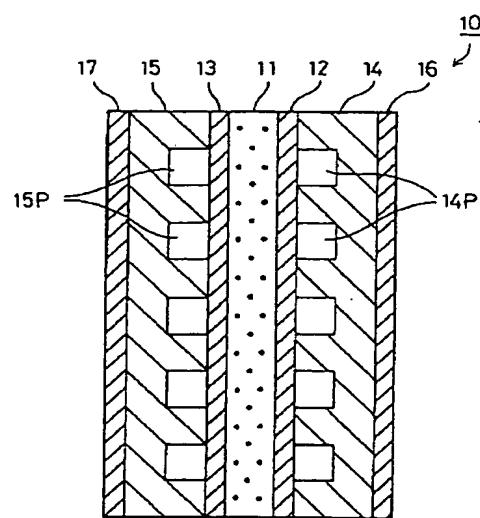
132…攪拌器

133…水浸漬槽

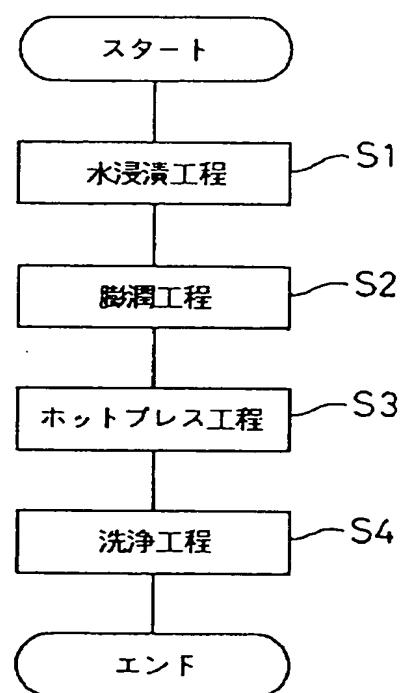
210…ガラス板

212…テープ

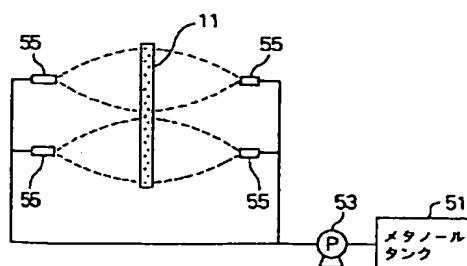
【図1】



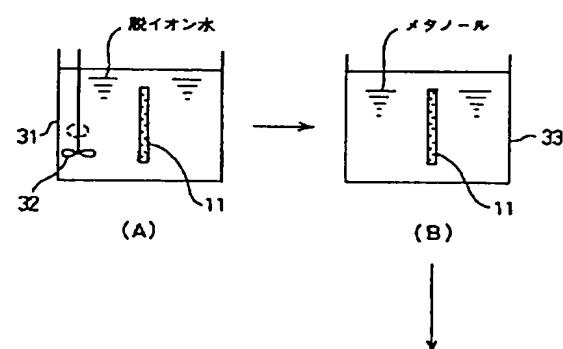
【図2】



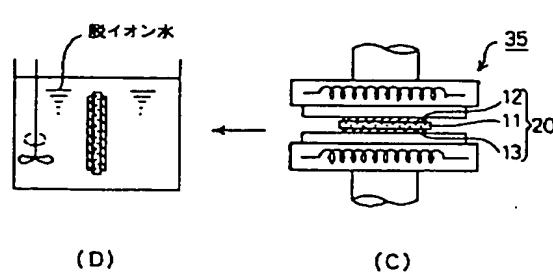
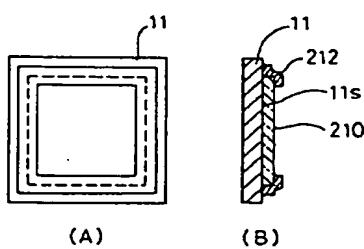
【図5】



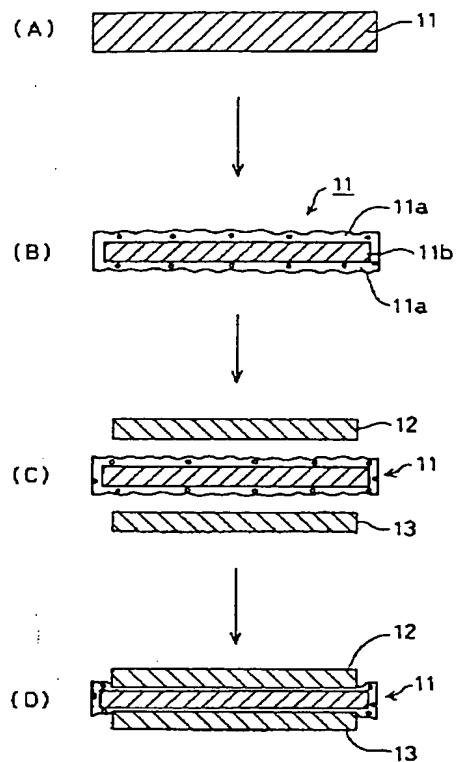
【図3】



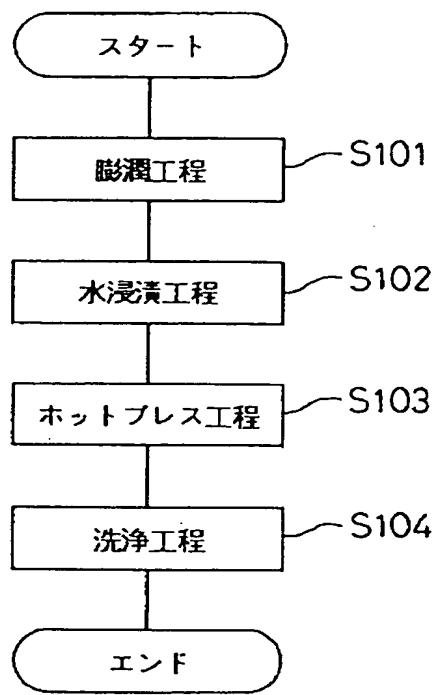
【図1.0】



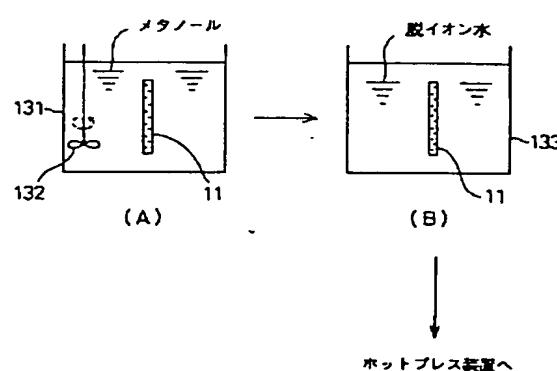
【図4】



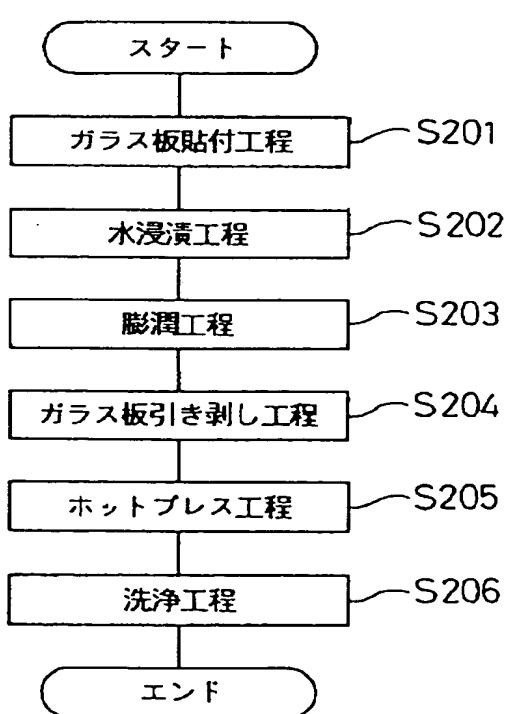
【図6】



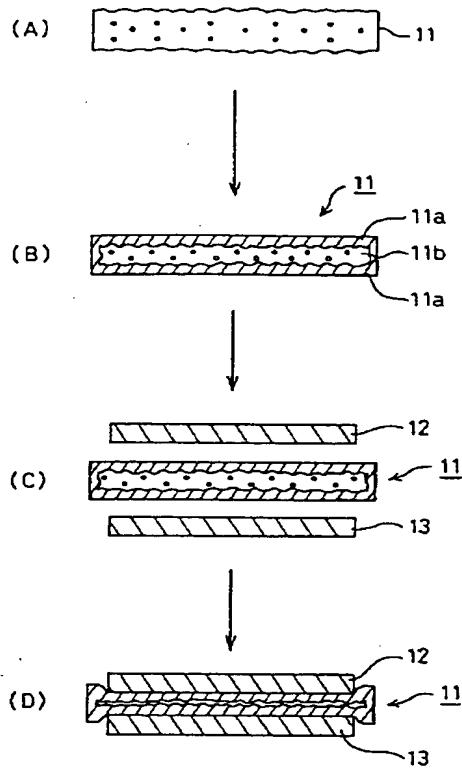
【図7】



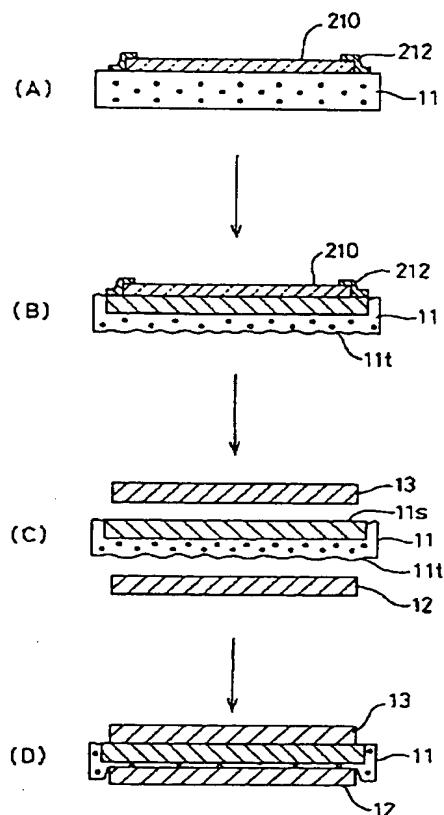
【図9】



【図8】



【図11】



【図12】

